



IFW

PTO/SB/21 (02-04)

Approved for use through 07/31/2006. OMB 0651-0031

U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

<b>TRANSMITTAL FORM</b>  (to be used for all correspondence after initial filing)	Application Number	10/612184
	Filing Date	July 02, 2003
	First Named Inventor	Hideki Moriyama Et. Al.
	Art Unit	1772
	Examiner Name	Not Assigned
Total Number of Pages in This Submission	Attorney Docket Number	HP0070USNA

ENCLOSURES (Check all that apply)		
<input type="checkbox"/> Fee Transmittal Form	<input type="checkbox"/> Drawing(s)	<input type="checkbox"/> After Allowance communication to Technology Center (TC)
<input type="checkbox"/> Fee Attached	<input type="checkbox"/> Licensing-related Papers	<input type="checkbox"/> Appeal Communication to Board of Appeals and Interferences
<input type="checkbox"/> Amendment/Reply	<input type="checkbox"/> Petition	<input type="checkbox"/> Appeal Communication to TC (Appeal Notice, Brief, Reply Brief)
<input type="checkbox"/> After Final	<input type="checkbox"/> Petition to Convert to a Provisional Application	<input type="checkbox"/> Proprietary Information
<input type="checkbox"/> Affidavits/declaration(s)	<input type="checkbox"/> Power of Attorney, Revocation	<input type="checkbox"/> Status Letter
<input type="checkbox"/> Extension of Time Request	<input type="checkbox"/> Change of Correspondence Address	<input checked="" type="checkbox"/> Other Enclosure(s) (please identify below):
<input type="checkbox"/> Express Abandonment Request	<input type="checkbox"/> Terminal Disclaimer	Postal Receipt Card
<input type="checkbox"/> Information Disclosure Statement	<input type="checkbox"/> Request for Refund	
<input checked="" type="checkbox"/> Certified Copy of Priority Document(s)	<input type="checkbox"/> CD, Number of CD(s) _____	
<input type="checkbox"/> Response to Missing Parts/Incomplete Application	Remarks	
<input type="checkbox"/> Response to Missing Parts under 37 CFR 1.52 or 1.53		

SIGNATURE OF APPLICANT, ATTORNEY, OR AGENT	
Firm or Individual name	DUPONT TORAY CO LTD
Signature	Konrad Kaeding
Date	June 14, 2004

CERTIFICATE OF TRANSMISSION/MAILING	
I hereby certify that this correspondence is being facsimile transmitted to the USPTO or deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on the date shown below.	
Typed or printed name	Faith E. Sroka
Signature	Faith E. Sroka
Date	June 22, 2004

This collection of information is required by 37 CFR 1.5. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to 2 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



IN THE APPLICATION OF:

HIDEKI MORIYAMA ET. AL.

CASE NO.: HP0070USNA

APPLICATION NO.: 10/612184

GROUP ART UNIT: 1772

FILED: JULY 02, 2003

EXAMINER:

FOR: ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYIMIDE COMPOSITIONS HAVING A  
CARBON NANOTUBE FILLER AND METHODS RELATING THERETO

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Sir:

Enclosed herewith is a certified copy of the priority document for the above-identified application.

Respectfully submitted,

A handwritten signature in black ink, appearing to read "K. Kaeding".

**KONRAD KAEDING**  
ATTORNEY FOR APPLICANTS  
Registration No.: 32,035  
Telephone: (302) 992-2093  
Facsimile: (302) 892-7949

Dated: June 14, 2004

Enc.

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 7月 5日

出願番号  
Application Number: 特願2002-197989  
[ST. 10/C]: [JP 2002-197989]

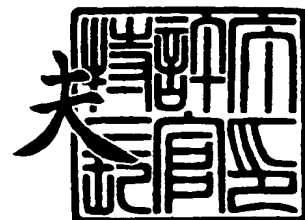
出願人  
Applicant(s): 東レ・デュポン株式会社



2004年 5月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2004-3045780

【書類名】 特許願

【整理番号】 97A06620-A

【提出日】 平成14年 7月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 73/10  
B29D 7/01

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県東海市新宝町 3 1 番地の 6 東レ・デュポン株式  
会社東海事業場内

【氏名】 森山 英樹

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県東海市新宝町 3 1 番地の 6 東レ・デュポン株式  
会社東海事業場内

【氏名】 鵜原 賢治

【特許出願人】

【識別番号】 000219266

【氏名又は名称】 東レ・デュポン株式会社

【代表者】 袖山 文孝

【代理人】

【識別番号】 100117938

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 株式会社東レアイ・  
ピー・イー滋賀支所

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 謙二

【電話番号】 077-533-8172

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 068398

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0111975

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

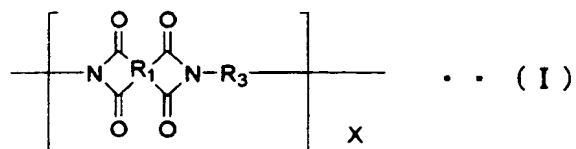
【発明の名称】 非絶縁性ポリイミドフィルムおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

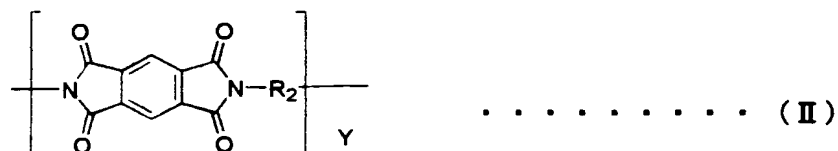
【請求項 1】 カーボンナノチューブとポリイミドとを必須成分とし、かつ表面抵抗率が  $1.0 \times 10^{16} \Omega$  以下であることを特徴とする非絶縁性ポリイミドフィルム。

【請求項 2】 前記ポリイミドが、一般式 (I) および (II) で示される構造単位を有することを特徴とする請求項 1 記載の非絶縁性ポリイミドフィルム。

【化 1】

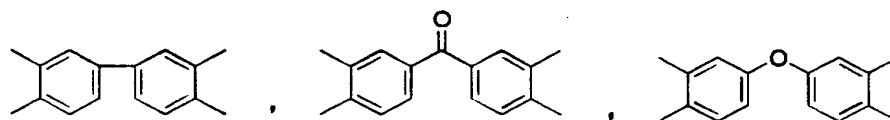


【化 2】



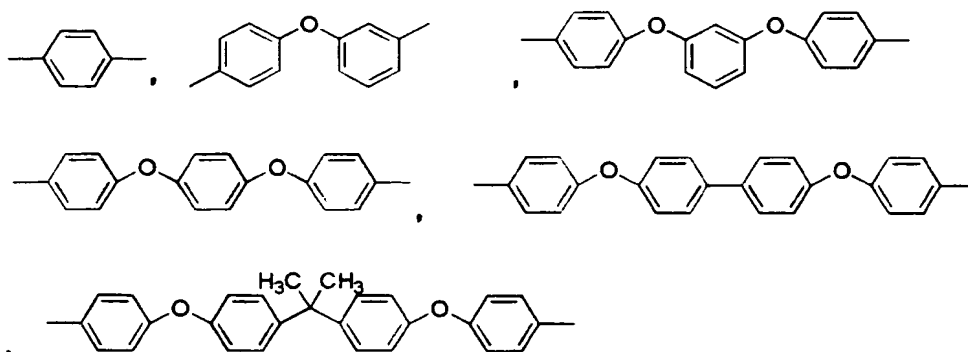
【ただし、式中の  $\text{R}_1$  および  $\text{R}_3$  は、下記一般式で示される基から選ばれたいずれかであり、

【化 3】



式中の  $\text{R}_3$  は下記一般式で示される基から選ばれたいずれかである。

## 【化 4】



さらに、式中の X : Y のモル比は 0 : 100 ~ 10 : 90 である。]

【請求項 3】 前記カーボンナノチューブの含有量が 0.01 以上 10 重量%未満であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の非絶縁性ポリイミドフィルム。

【請求項 4】 カーボンナノチューブを請求項 1 または 2 に記載のポリイミドの前駆体であるポリアミック酸溶液に分散させ、このポリアミド酸溶液を製膜した後イミド化することを特徴とする非絶縁性ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 5】 前記ポリイミドフィルムの体積抵抗率が  $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  以下であることを特徴とする非絶縁性ポリイミドフィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、機械特性を損なうことなく、電気伝導度を制御した非絶縁性ポリイミドおよびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ポリイミドフィルムは、優れた絶縁性と耐熱性を有していることから、銅箔などの金属箔と積層したフレキシブル回路基板用のベースフィルムとして幅広く利用されているが、その優れた絶縁性に起因する静電気の帯電が大きな問題となっている。またポリイミドフィルムの耐熱性、軽量性およびフレキシブル性を利用

し金属代替または電磁波シールド材料が望まれていた。

### 【0003】

従来から、ポリイミドフィルムに導電性を付与する手法としては、炭素粉末の添加が知られている。しかしながら、例えばポリイミドフィルムの表面抵抗率が  $1 \times 10^{15} \Omega$  以下にするためには、10重量%以上もの炭素粉末の添加が必要であるため、このような炭素粉末の大量添加物によって、機械的特性の低下やボイド発生の原因が招かれるという好ましくない問題があった。

### 【0004】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものである。

### 【0005】

したがって、本発明の目的は、機械特性を損なうことなく、電気伝導度を制御した非絶縁性ポリイミドおよびその製造方法を提供することにある。

### 【0006】

#### 【課題を解決するための手段】

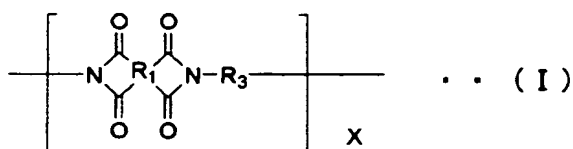
上記の目的を達成するために、本発明の非絶縁性ポリイミドフィルムは、カーボンナノチューブとポリイミドとを必須成分とし、かつ表面抵抗率が  $1.0 \times 10^{16} \Omega$  以下であることを特徴とする。

### 【0007】

なお、本発明の非絶縁性ポリイミドフィルムにおいては、  
前記ポリイミドが、一般式 (I) および (II) で示される構造単位を有すること、および

### 【0008】

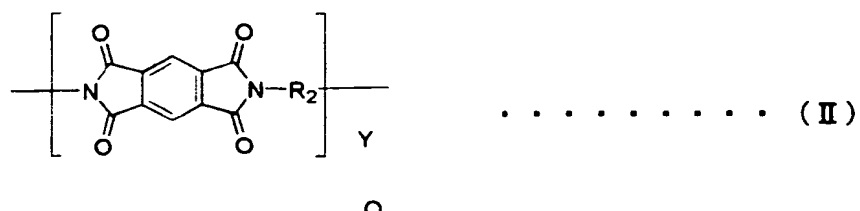
#### 【化5】





【0009】

【化6】

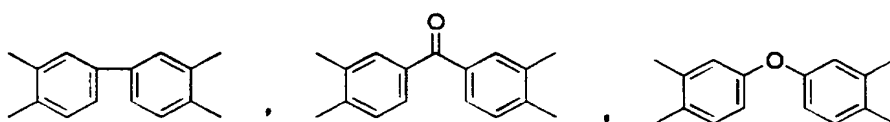


【0010】

[ただし、式中のR<sub>1</sub> およびR<sub>3</sub> は、下記一般式で示される基から選ばれたいずれかであり、

【0011】

【化7】

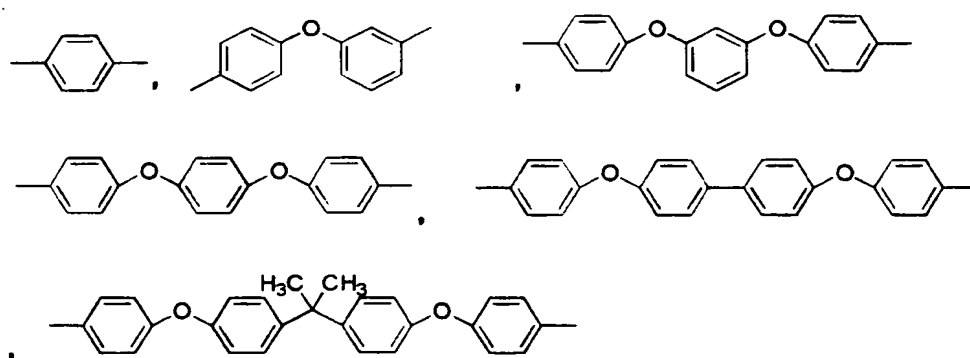


【0012】

式中のR<sub>3</sub> は下記一般式で示される基から選ばれたいずれかである。

【0013】

【化8】



【0014】

さらに、式中のX : Yのモル比は0 : 100 ~ 10 : 90である。]

前記カーボンナノチューブの含有量が0.01以上10重量%未満であること

が、いずれも好ましい条件である。

#### 【0015】

また、本発明の非絶縁性ポリイミドフィルムの製造方法は、カーボンナノチューブを上記ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸溶液に分散させ、このポリアミド酸溶液を製膜した後イミド化することを特徴とする。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

#### 【0017】

本発明の非絶縁性ポリイミドフィルムは、カーボンナノチューブを含有するポリアミック酸溶液を製膜し、イミド化閉環処理してなるポリイミドフィルムであって、表面抵抗率が $1.0 \times 10^{16} \Omega$ 以下と電気抵抗が改良されたものである。

#### 【0018】

すなわち、上記の構成からなる本発明の非絶縁性ポリイミドフィルムは、ヤング率や破断点伸度などの機械的特性を損なうことなく優れた導電性を発現することから、銅箔などの金属箔と積層したフレキシブル回路基板用のベースフィルムなどとして幅広く利用することが可能である。

#### 【0019】

なお、本発明でいう上記「表面抵抗率」とは、ポリイミドフィルムについて、アジレントテクノロジー（株）社製 pA METER/DC VOLTAGE SOURCE 4140B を用い、かつ測定電極として ADVANTEST 社製 R12702A を用いて、JIS の 6911 に準拠した方法で測定した値を意味する。

#### 【0020】

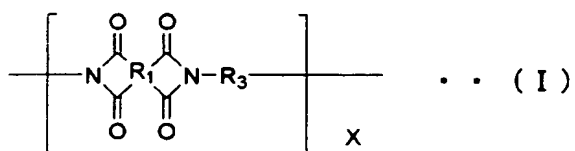
次に、本発明の非絶縁性ポリイミドフィルムの構成成分について説明する。

#### 【0021】

本発明のポリイミドフィルムにおけるポリイミドは、芳香族テトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類とからなるポリアミック酸を前駆体としてなり、次式（I）および（II）に示される繰返し単位で構成されるものである。

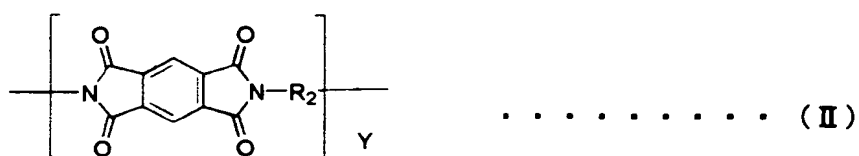
【0022】

【化9】



【0023】

【化10】

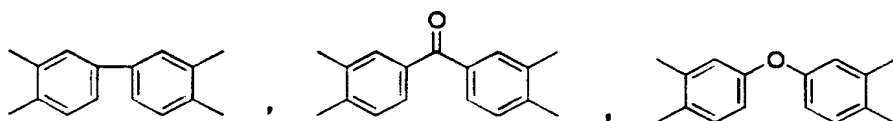


【0024】

【ただし、式中の  $\text{R}_1$  および  $\text{R}_3$  は、下記一般式で示される基から選ばれたいずれかであり、

【0025】

【化11】

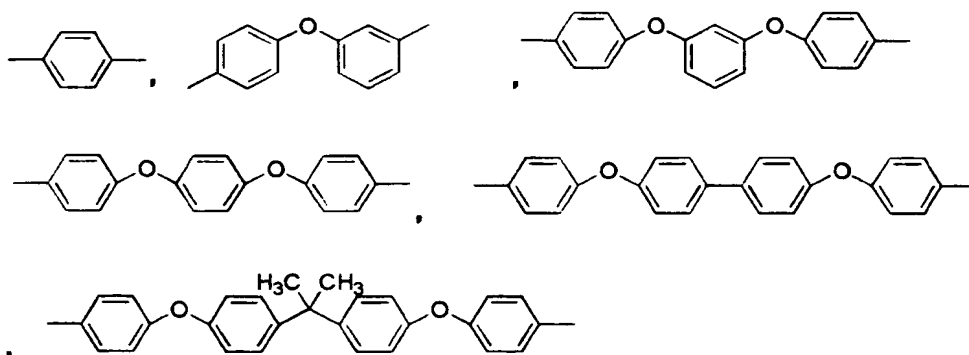


【0026】

式中の  $\text{R}_3$  は下記一般式で示される基から選ばれたいずれかである。

【0027】

## 【化12】



## 【0028】

さらに、式中のX：Yのモル比は0：100～10：90である。]

上記前駆体としてのポリアミック酸を形成する芳香族テトラカルボン酸類の具体例としては、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3',3,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンジカルボン酸、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ピリジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸およびこれらのアミド形成性誘導体が挙げられる。ポリアミック酸の製造にあたっては、これらの芳香族テトラカルボン酸類の酸無水物が好ましく使用される。

## 【0029】

上記前駆体としてのポリアミック酸を形成するの芳香族ジアミン類の具体例としては、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ベンチジン、パラキシリレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメトキシベンチジン、1,4-ビス(3-メチル-5-アミノフェニル)ベンゼンおよびこれらのアミド形成性誘導体が挙げられる。

## 【0030】

また、本発明において、ポリイミドフィルムの前駆体であるポリアミック酸溶

液の形成に使用される有機溶媒の具体例としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-，m-，またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどの非プロトン性極性溶媒を挙げることができ、これらを単独又は混合物として用いるのが望ましいが、さらにはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素の使用も可能である。

#### 【0031】

本発明で用いるポリアミック酸の有機溶媒溶液（ポリアミック酸溶液）は、固形分を5～40重量%、好ましくは10～30重量%を含有しており、またその粘度はブルックフィールド粘度計による測定値で10～2000 Pa・s、好ましくは、100～1000 Pa・sのものが、安定した送液のために好ましく使用される。また、有機溶媒溶液中のポリアミック酸は部分的にイミド化されていてもよい。

#### 【0032】

本発明においてポリアミック酸を構成する芳香族テトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類とは、それぞれのモル数が大略等しくなる割合で重合されるが、その一方が10モル%、好ましくは5モル%の範囲内で他方に対して過剰に配合されていてもよい。

#### 【0033】

重合反応は、有機溶媒中で攪拌そして／または混合しながら、0～80度の温度の範囲で、10分～30時間連続して進められるが、必要により重合反応を分割したり、温度を上下させてもかまわない。両反応体の添加順序には特に制限はないが、芳香族ジアミン類の溶液中に芳香族テトラカルボン酸類を添加することが好ましい。重合反応中に真空脱泡することは、良質なポリアミック酸の有機溶媒溶液を製造するのにあって有効な方法である。また、重合反応の前に芳香族ジ

アミン類に少量の末端封止剤を添加することによって、重合反応の制御を行ってもよい。

#### 【0034】

次に、本発明の非絶縁性ポリイミドフィルムの製造方法について説明する。

#### 【0035】

本発明においては、まずカーボンナノチューブ含有ポリアミック溶液を調製する。

#### 【0036】

なお、本発明で使用するカーボンナノチューブとは、単層もしくは多層に積層したグラファイト状炭素から成る直径0.1マイクロメートル以下の筒状物質であり、その両端または一方の端がグラファイト状炭素によって塞がれているものであっても使用することができる。

#### 【0037】

そして、カーボンナノチューブは、炭素のみから成るものまたは、構造の一部を他の元素で置換したもの、あるいは化学的に修飾したもののいずれであっても用いることができる。

#### 【0038】

本発明の非絶縁性ポリイミドフィルムを製造するに際しては、まず有機極性溶媒中に予め重合したポリアミック酸溶液を添加することにより粘度を調整し、これにカーボンナノチューブを添加し分散させることにより、回転粘度計で測定した25℃における粘度が10Pas以上500Pas程度のポリアミック酸溶液中に、カーボンナノチューブが得られるポリイミド当たり0.01以上10重量%未満、好ましくは0.5以上10重量%未満の濃度で均一に分散した状態となす。

#### 【0039】

この場合に、カーボンナノチューブの配合量が5重量%を越えると、得られる非絶縁性ポリイミドフィルムの絶縁破壊電圧の低下が著しくなり、また、0.01重量%未満では、電気抵抗の改良効果が不十分となるため好ましくない。10重量%以上ではフィルムの伸度が低下し好ましくないことがある。

#### 【0040】

なお、ここで使用するポリアミック酸溶液は、予め重合したポリアミック酸溶液であっても、またカーボンナノチューブを含有させる際に順次重合したものであってもよい。

#### 【0041】

そして、このように、カーボンナノチューブをポリアミック酸溶液中に均一に分散させる方法としては、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを極性有機溶媒中で反応させてポリアミック酸溶液を調製し、カーボンナノチューブを添加する前に極性有機溶媒を添加することで低粘度ポリアミック酸溶液を調製し、攪拌羽根を有する攪拌機で調製槽内を高速攪拌したり、分散機を用いて均一溶液を得た後に、カーボンナノチューブを添加して均一なフィラー含有有機溶液を得る方法などが挙げられる。

#### 【0042】

本発明においては、カーボンナノチューブをポリアミック酸溶液に添加することによりカーボンナノチューブ含有ポリアミック酸溶液を調製するが、このときのポリアミック酸溶液を得るための反応手順としては、有機極性溶媒中に芳香族ジアミンを添加し溶解したのち、芳香族テトラカルボン酸二無水物を添加する方法、または有機極性溶媒中に芳香族テトラカルボン酸二無水物を添加したのち、芳香族ジアミンを添加する方法などいずれの方法でも可能である。このとき芳香族テトラカルボン酸に無水物と芳香族ジアミンの添加量は、実質的に等モルとすることができる。

#### 【0043】

本発明において、上記カーボンナノチューブ含有ポリアミック酸溶液からなる製膜原液は、閉環触媒（イミド化触媒）、脱水剤およびゲル化遅延剤などを含有することができる。

#### 【0044】

本発明で使用される閉環触媒の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチレンジアミンなどの脂肪族第3級アミン、およびイソキノリン、ピリジン、ペータピコリンなどの複素環第3級アミンなどが挙げられるが、複素環式第3級アミンから選ばれる少なくとも一種類のアミンを使用するのが好ましい。

## 【0045】

本発明で使用する脱水剤の具体例としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸などの脂肪族カルボン酸無水物、および無水安息香酸などの芳香族カルボン酸無水物などが挙げられるが、無水酢酸および／または無水安息香酸が好ましい。

## 【0046】

ポリアミック酸に対する閉環触媒の添加量は、閉環触媒の添加量（モル）／ポリアミド酸の含有量（モル）＝0.5～8の関係を満たす範囲であることが好ましく、またポリアミック酸に対する脱水剤の添加量は、脱水剤の添加量（モル）／ポリアミック酸の含有量（モル）＝0.1～4の関係を満たす範囲であることが好ましい。

## 【0047】

カーボンナノチューブ含有ポリアミック酸溶液からポリイミドフィルムを製造する方法としては、閉環触媒および脱水剤を含有しないカーボンナノチューブ含有ポリアミック酸溶液をスリット付き口金から支持体上に流延してフィルムに成形し、支持体上で加熱乾燥することにより自己支持性を有するゲルフィルムとした後、支持体より剥離し、さらに高温下で乾燥熱処理することによりイミド化する熱閉環法、および閉環触媒および脱水剤を含有せしめたカーボンナノチューブ含有ポリアミック酸溶液をスリット付き口金から支持体上に流延してフィルム状に成形し、支持体上でイミド化を一部進行させて自己支持性を有するゲルフィルムとした後、支持体より剥離し、加熱乾燥／イミド化し、熱処理を行う化学閉環法が代表的な方法である。本発明では、どちらの閉環方法を採用してもよいが、化学閉環法は閉環触媒および脱水剤の添加設備を必要とするものの、自己支持性を有するゲルフィルムを短時間で得られる点でより好ましい方法であるといえる。

## 【0048】

カーボンナノチューブ含有ポリアミック酸溶液に閉環触媒及び脱水剤を含有せしめる方法としては、カーボンナノチューブ含有ポリアミック酸溶液、閉環触媒および脱水剤を回転式混合機で混合する方法、カーボンナノチューブ含有ポリア



ミック酸溶液を静的混合機に送り込みながら、この静的混合機の直前で閉環触媒および脱水剤を注入する方法、およびカーボンナノチューブ含有ポリアミック酸溶液を支持体上に流延した後閉環触媒および脱水剤に接触させる方法などが挙げられるが、閉環触媒および脱水剤の含有量とその均一性の面から、混合機で混合して閉環触媒と脱水剤とカーボンナノチューブ含有ポリアミック酸溶液との混合液をスリット状口金に送り込む方法が好ましい。

#### 【0049】

上記混合液（成膜原液）はスリット状口金を通してフィルム状に成型され、加熱された支持体上に流延され、支持体上で熱閉環反応をし、自己支持性を有するゲルフィルムとなって支持体から剥離される。

#### 【0050】

上記支持体とは、金属製の回転ドラムやエンドレスベルトであり、その温度は液体または気体の熱媒によりおよび／または電気ヒーターなどの輻射熱により液体または気体の熱媒によりおよび／または電気ヒーターなどの輻射熱により制御される。

#### 【0051】

上記ゲルフィルムは、支持体からの受熱および／または熱風や電気ヒーターなどの熱源からの受熱により30～200℃、好ましくは40～150℃に加熱されて閉環反応し、遊離した有機溶媒などの揮発分を乾燥させることにより自己支持性を有するようになり、支持体から剥離される。

#### 【0052】

上記支持体から剥離されたゲルフィルムは、通常回転ロールにより走行速度を規制しながら走行方向に延伸される。延伸は、140℃以下の温度で1.05～1.9倍、好ましくは1.1～1.6倍、さらに好ましくは1.1～1.5倍の倍率で実施される。走行方向に延伸されたゲルフィルムは、テンター装置に導入され、テンタークリップに幅方向両端部を把持されて、テンタークリップと共に走行しながら、幅方向へ延伸される。上記の乾燥ゾーンで乾燥したフィルムは、熱風、赤外ヒーターなどで15秒から10分加熱される。次いで、熱風および／または電気ヒーターなどにより、250～500の温度で15秒から20分熱処

理を行う。この場合に急激に加熱すると、平面性を失うため、加熱方法を適宜選択必要がある。

#### 【0053】

本発明のポリイミドフィルムの好ましい体積抵抗率は  $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  以下である。更に好ましくは  $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  以下である。下限は小さいほど好ましいが、添加量と機械特性を両立させる必要があるので、 $1.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$  である。

#### 【0054】

かくして得られる本発明の非絶縁性ポリイミドフィルムは、機械的特性を損なうことなく、表面抵抗率が  $1.0 \times 10^{16} \Omega$  以下と電気抵抗が改良されたものであり、優れた導電性を発現することから、銅箔などの金属箔と積層したフレキシブル回路基板用のベースフィルムや、フレキシブル印刷回路保護用カバーレイフィルムなどとして幅広く利用することが可能である。

#### 【0055】

##### 【実施例】

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

#### 【0056】

なお、実施例中の各種特性値は、下記の方法により測定した値である。

#### 【0057】

##### 〔粘度〕

ポリアミド酸の粘度は回転粘度計で測定する。粘度計はビスメトロン（単一円筒型回転粘度計、型式VS-A1、芝浦システム株式会社製）を用いた。

#### 【0058】

##### 〔表面抵抗率〕

ポリイミドフィルムについて、アジレントテクノロジー（株）社製 pA METER/DC VOLTA GE SOURCE 4140B を用い、かつ測定電極として ADVANTEST 社製 R12702A を用いて、JIS の 6911 に準拠した方法で測定した。

#### 【0059】

## [体積抵抗率]

ポリイミドフィルムについて、アジレントテクノロジー（株）社製 pA METER/DC VOLTAGE SOURCE 4140B を用い、かつ測定電極として ADVANTEST 社製 R12702A を用いて、JIS の 6911 に準拠した方法で測定した。

## 【0060】

## [ヤング率、破断点伸度]

破断伸度は、JISK 7113 に準じて、室温で ORIENTEC 社製のテンシロン型引張試験器により、引張速度 300 mm/分にて得られる張力-歪み曲線において、試料が破断するときの伸度を取った。ヤング率は初期立ち上がり部の勾配から求めた。

## 【0061】

## [実施例 1]

DC スターラーを備えた 500 ml セパラブルフラスコ中に、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 29.15 g (146 mmol) および N, N'-ジメチルアセトアミド 224 g を入れ、窒素雰囲気下に室温で攪拌した。

## 【0062】

次に、30 分から 1 時間後にかけてピロメリット酸二無水物 30.7988 g (141 mmol) を数回に分けて投入し、1 時間攪拌した後、ピロメリット酸二無水物の N, N'-ジメチルアセトアミド溶液 (6 重量%) 15.87 g を 30 分かけて滴下し、さらに 1 時間攪拌した。ここで得られたポリアミック酸溶液の粘度は 240 Pa s であった。

## 【0063】

得られたポリアミック酸溶液 99 g と、カーボンナノチューブ（昭和電工（株）社製 商品名 VGC FR）1 g とを、（株）キーエンス製ハイブリッドミキサー（HM-500）を用いて攪拌、脱泡を行った。

## 【0064】

次いで、得られたカーボンナノチューブ添加ポリアミック酸溶液の一部を、ポリエステルフィルム上に取り、スピンコーターを用いて均一な膜を形成した。こ

れを100℃で1時間加熱することにより、自己保持性のポリアミック酸フィルムを得た。

#### 【0065】

さらに、上記ポリアミック酸フィルムについて、200℃30分、300℃20分、400℃5分の条件で熱処理を行うことによりポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの機械特性および電気特性を測定した結果を表1に示した。

#### 【0066】

##### [実施例2]

DCスターラーを備えた500mlのセパラブルフラスコ中に、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル29.15g (146mmol) およびN, N'-ジメチルアセトアミド224gを入れ、窒素雰囲気下に室温で攪拌した。

#### 【0067】

次に、30分から1時間後にかけてピロメリット酸二無水物30.7988g (141mmol) を数回に分けて投入し、1時間攪拌した後、ピロメリット酸二無水物のN, N'-ジメチルアセトアミド溶液(6重量%) 15.87gを30分かけて滴下し、さらに1時間攪拌した。ここで得られたポリアミック酸溶液の粘度は240Pasであった。

#### 【0068】

得られたポリアミック酸溶液95gと、カーボンナノチューブ(昭和電工(株)製 商品名VGC FR) 5gとを、(株)キーエンス製ハイブリッドミキサーHM-500を用いて攪拌、脱泡を行った。

#### 【0069】

次いで、得られたカーボンナノチューブ添加ポリアミック酸溶液の一部をポリエステルフィルム上に取り、スピンコーターを用いて均一な膜を形成した。これを100℃で1時間加熱することにより、自己保持性のポリアミック酸フィルムを得た。

#### 【0070】

さらに、上記ポリアミック酸フィルムについて、200℃30分、300℃2

0分、400℃5分の条件で熱処理を行うことによりポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの機械特性および電気特性を測定した結果を表1に示した。

#### 【0071】

##### 〔実施例3〕

DCスターラーを備えた500mlのセパラブルフラスコ中に、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル29.15g(146mmol)およびN,N'-ジメチルアセトアミド224gを入れ、窒素雰囲気下に室温で撹拌した。

#### 【0072】

次に、30分から1時間後にかけてピロメリット酸二無水物30.7988g(141mmol)を数回に分けて投入し、1時間撹拌した後、ピロメリット酸二無水物のN,N'-ジメチルアセトアミド溶液(6重量%)15.87gを30分かけて滴下し、さらに1時間撹拌する。ここで得られたポリアミック酸溶液の粘度は240Pasであった。

#### 【0073】

得られたポリアミック酸99.3gと、カーボンナノチューブ(昭和電工(株)製 商品名VGC FR)0.7gとを、(株)キーエンス製ハイブリッドミキサーHM-500を用いて撹拌、脱泡を行った。

#### 【0074】

次いで、得られたカーボンナノチューブ添加ポリアミック酸溶液の一部をポリエステルフィルム上に取り、スピンコーターを用いて均一な膜を形成した。これを100℃で1時間加熱することにより、自己保持性のポリアミック酸フィルムを得た。

#### 【0075】

さらに、上記ポリアミック酸フィルムについて、200℃30分、300℃20分、400℃5分の条件で熱処理を行うことによりポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの機械特性および電気特性を測定した結果を表1に示した。

#### 【0076】

## [実施例 4]

DCスターラーを備えた500mlセパラブルフラスコ中に、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル29.15g (146mmol) およびN, N'-ジメチルアセトアミド224gを入れ、窒素雰囲気下に室温で撹拌した。

## 【0077】

次に、30分から1時間後にかけてピロメリット酸二無水物30.7988g (141mmol) を数回に分けて投入し、1時間撹拌した後、ピロメリット酸二無水物のN, N'-ジメチルアセトアミド溶液(6重量%) 15.87gを30分かけて滴下し、さらに1時間撹拌した。ここで得られたポリアミック酸溶液の粘度は240Pasであった。

## 【0078】

得られたポリアミック酸溶液99.5gと、カーボンナノチューブ(昭和電工(株)製 商品名VGC FR) 0.5gとを、(株)キーエンス製ハイブリッドミキサーHM-500を用いて撹拌、脱泡を行った。

## 【0079】

次いで、得られたカーボンナノチューブ添加ポリアミック酸溶液の一部をポリエステルフィルム上に取り、スピンコーターを用いて均一な膜を形成した。これを100℃で1時間加熱することにより、自己保持性のポリアミック酸フィルムを得た。

## 【0080】

さらに、得られたポリアミック酸フィルムについて、200℃30分、300℃20分、400℃5分の条件で熱処理を行うことによりポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの機械特性および電気特性を測定した結果を表1に示した。

## 【0081】

## [実施例 5]

DCスターラーを備えた500mlセパラブルフラスコ中に、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル29.15g (146mmol) およびN, N'-ジメチルアセトアミド224gを入れ、窒素雰囲気下に室温で撹拌した。

## 【0082】

次に、30分から1時間後にかけてピロメリット酸二無水物 30.7988 g (141 mmol) を数回に分けて投入し、1時間攪拌した後、ピロメリット酸二無水物のN, N'-ジメチルアセトアミド溶液(6重量%) 15.87 gを30分かけて滴下し、さらに1時間攪拌した。ここで得られたポリアミック酸溶液の粘度は240 Pa sであった。

## 【0083】

得られたポリアミック酸溶液 98 gと、カーボンナノチューブ(ナノデトネーションカーボン(株)製 ナノカーボンNo.2) 2 gとを、(株)キーエンス製ハイブリッドミキサーHM-500を用いて攪拌、脱泡を行った。

## 【0084】

次いで、得られたカーボンナノチューブ添加ポリアミック酸溶液の一部をポリエステルフィルム上に取り、スピンコーターを用いて均一な膜を形成した。これを100℃で1時間加熱することにより、自己保持性のポリアミック酸フィルムを得た。

## 【0085】

さらに、得られたポリアミック酸フィルムについて、200℃30分、300℃20分、400℃5分の条件で熱処理を行うことによりポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの機械特性および電気特性を測定した結果を表1に示した。

## 【0086】

## [比較例1]

DCスターラーを備えた500 mlセパラブルフラスコ中に、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 29.15 g (146 mmol) およびN, N'-ジメチルアセトアミド 224 gを入れ、窒素雰囲気下に室温で攪拌した。

## 【0087】

次に、30分から1時間後にかけてピロメリット酸二無水物 30.7988 g (141 mmol) を数回に分けて投入し、1時間攪拌した後、ピロメリット酸二無水物のN, N'-ジメチルアセトアミド溶液(6重量%) 15.87 gを3

0分かけて滴下し、さらに1時間攪拌した。ここで得られたポリアミック酸溶液の粘度は240 Pa sであった。

#### 【0088】

次いで、得られたポリアミック酸溶液の一部をポリエステルフィルム上に取り、スピンコーターを用いて均一な膜を形成した。これを100℃で1時間加熱することにより、自己保持性のポリアミック酸フィルムを得た。

#### 【0089】

さらに、上記ポリアミック酸フィルムについて、200℃30分、300℃20分、400℃5分の条件で熱処理を行うことによりポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの機械特性および電気特性を測定した結果を表1に示した。

#### 【0090】

##### [比較例2]

DCスターラーを備えた500mlセパラブルフラスコ中に、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル29.15g (146mmol) およびN, N'-ジメチルアセトアミド224gを入れ、窒素雰囲気下に室温で攪拌した。

#### 【0091】

次に、30分から1時間後にかけてピロメリット酸二無水物30.7988g (141mmol) を数回に分けて投入し、1時間攪拌した後、ピロメリット酸二無水物のN, N'-ジメチルアセトアミド溶液(6重量%) 15.87gを30分かけて滴下し、さらに1時間攪拌した。ここで得られたポリアミック酸溶液の粘度は250 Pa sであった。

#### 【0092】

得られたポリアミック酸98gと、炭素粉末(デンカブラック、粒状、電気化学工業(株)社製)2gとを、(株)キーエンス製ハイブリッドミキサーHM-500を用いて攪拌、脱泡を行った。

#### 【0093】

次いで、得られた炭素粉末添加ポリアミック酸溶液の一部をポリエステルフィルム上に取り、スピンコーターを用いて均一な膜を形成した。これを100℃で



1 時間加熱することにより、自己保持性のポリアミック酸フィルムを得た。

**【 0 0 9 4 】**

さらに、得られたポリアミック酸フィルムについて、2 0 0℃ 3 0 分、3 0 0℃ 2 0 分、4 0 0℃ 5 分の条件で熱処理を行うことによりポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの機械特性および電気特性を測定した結果を表 1 に示した。

**【 0 0 9 5 】**

【表1】

	添 加 物		電 気 特 性		機 械 特 性	
	種 類	添加量 (重量%)	表面抵抗率 ( $\Omega$ )	体積抵抗率 ( $\Omega\text{cm}$ )	ヤング率 Gpa	破断点伸度 %
実施例 1	カーボンナノチューブ	5.2	$2.50 \times 10^4$	$1.00 \times 10^5$	2.31	74.8
実施例 2	カーボンナノチューブ	22.1	$2.60 \times 10^3$	$4.30 \times 10^4$	2.71	33.6
実施例 3	カーボンナノチューブ	3.7	$1.80 \times 10^3$	$1.40 \times 10^3$	2.25	74.6
実施例 4	カーボンナノチューブ	2.6	$5.50 \times 10^3$	$3.60 \times 10^3$	2.23	74.3
実施例 5	カーボンナノチューブ	9.9	$5.2 \times 10^3$	$8.03 \times 10^3$	2.51	64.8
比較例 1	なし	0	$1.0 \times 10^{11}$	$1.00 \times 10^{11}$	2.20	74.0
比較例 2	炭素粉末(10)	9.9	$4.52 \times 10^{11}$	$5.11 \times 10^{11}$	2.80	45.0

表 1

【0096】

表 1 の結果から明らかなように、本発明のポリイミドフィルム（実施例 1 ～ 4 ）は、比較例 1 および比較例 2 のポリイミドフィルムに比べて、ヤング率および破断点伸度などの機械特性を損なうことなく、電気特性が著しく改善されたものである。

#### 【 0 0 9 7 】

一方、カーボンナノチューブの代りに炭素粉末を含有してなる比較例 2 のポリイミドフィルムは、炭素粉末の配合量が多くても電気特性の改善効果が小さいばかりか、機械特性が著しく阻害されることが明らかである。

#### 【 0 0 9 8 】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、ヤング率や破断点伸度などの機械的特性を損なうことなく、優れた導電性を発現する非絶縁性ポリイミドフィルムを得ることができ、この非絶縁性ポリイミドフィルムは、銅箔などの金属箔と積層したフレキシブル回路基板用のベースフィルムや、フレキシブル印刷回路保護用カバーレイフィルムなどとして幅広く利用することが可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 機械特性を損なうことなく、電気伝導度を制御した非絶縁性ポリイミドおよびその製造方法の提供。

【解決手段】 カーボンナノチューブとポリイミドとを必須成分とし、かつ表面抵抗率が  $1.0 \times 10^{16} \Omega$  以下である非絶縁性ポリイミドフィルム。カーボンナノチューブをポリイミドの前駆体であるポリアミック酸溶液に分散させ、このポリアミド酸溶液を製膜した後イミド化することによりフィルムを製造する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 1 9 7 9 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 1 9 2 6 6 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 1 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋本町 1 丁目 5 番 6 号  
氏 名 東レ・デュポン株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 6 月 1 8 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都中央区日本橋本町一丁目 1 番 1 号  
氏 名 東レ・デュポン株式会社